

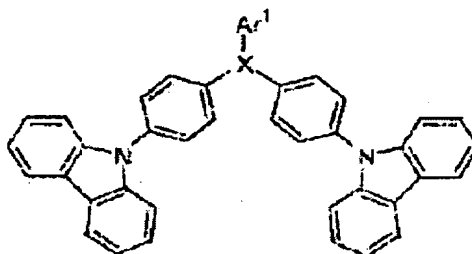
**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Patent number:** JP2001313179  
**Publication date:** 2001-11-09  
**Inventor:** SATO YOSHIHARU; SATO HIDEKI; ICHINOSAWA AKIKO  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
- international: C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; H05B33/22  
- european:  
**Application number:** JP20000131992 20000501  
**Priority number(s):** JP20000131992 20000501

Report a data error here

**Abstract of JP2001313179**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable an organic electroluminescent element utilizing phosphorescent luminescence to improve luminous efficiency and to secure a safety of operation. **SOLUTION:** For the organic electroluminescent element laminating an anode, a luminous layer, and a cathode successively, the luminous layer contains a compound shown by the formula (I) as a principal component, and an organic metal complex including at least one metal chosen from 7th to 11th group of periodic table as a subordinate component. In the formula, carbasolyl group and phenylene group may have arbitrary substituent, and X shows a link group with 3 valency.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313179

(P2001-313179A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テームト* (参考)  |
|---------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/14             |       | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06             | 6 4 5 | C 0 9 K 11/06 | 6 4 5       |
|                           | 6 9 0 |               | 6 9 0       |
| H 0 5 B 33/22             |       | H 0 5 B 33/22 | B           |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2000-131992(P2000-131992)

(22) 出願日 平成12年5月1日 (2000.5.1)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 秀樹

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

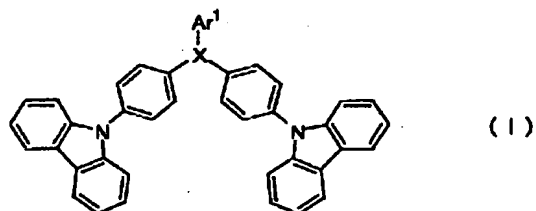
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 燐光発光を利用した有機電界発光素子において、素子の発光効率を改善すると共に、駆動安定性を十分に確保する。を提供する。

【解決手段】 基板上に、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子であって、発光層が、主成分として下記一般式 (I) で表わされる化合物を、また副成分として周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

【化1】



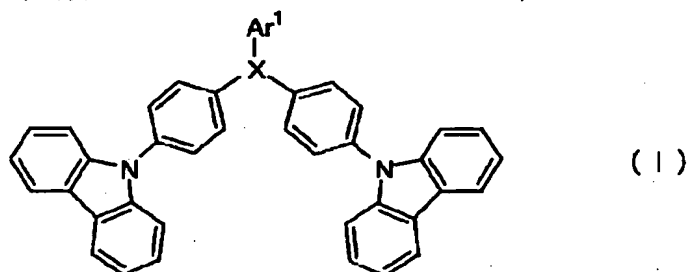
(式中、カルバゾリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していてもよく、Xは3価の連結基を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子であって、発光層が、下記一般式（I）で表わされる化合物と、周

期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

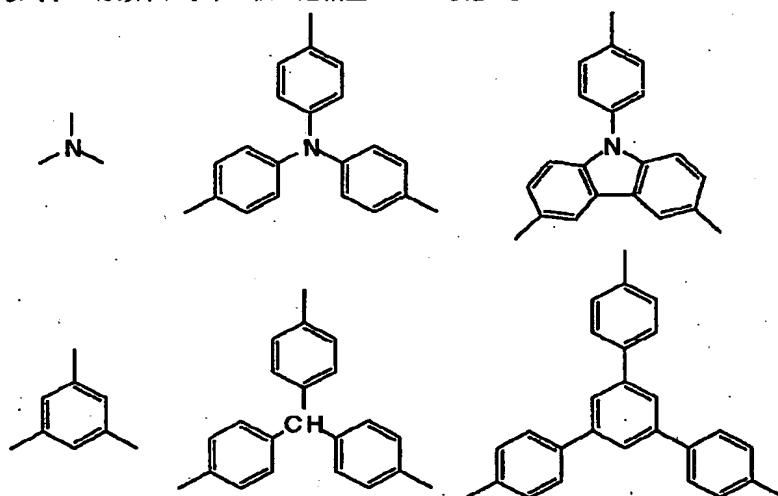
【化1】



（式中、カルバゾリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していてもよく、Xは以下に示す3種の連結基

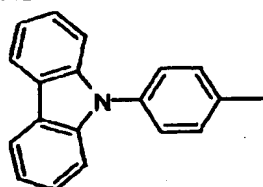
のいずれかを示す。

【化2】



Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下に示す一般式（II）のいずれかで表される。

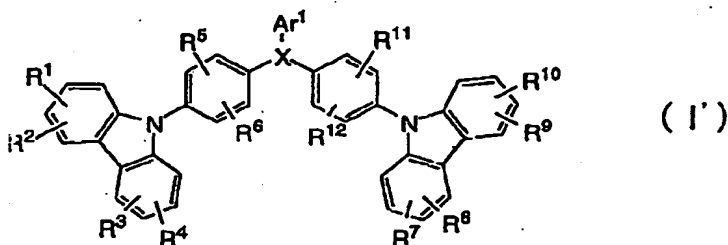
【化3】



（式中、カルバゾリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していてもよい。）

【請求項2】 一般式（I）で表される化合物が、下記一般式（I'）で表される、請求項1記載の有機電界発光素子。

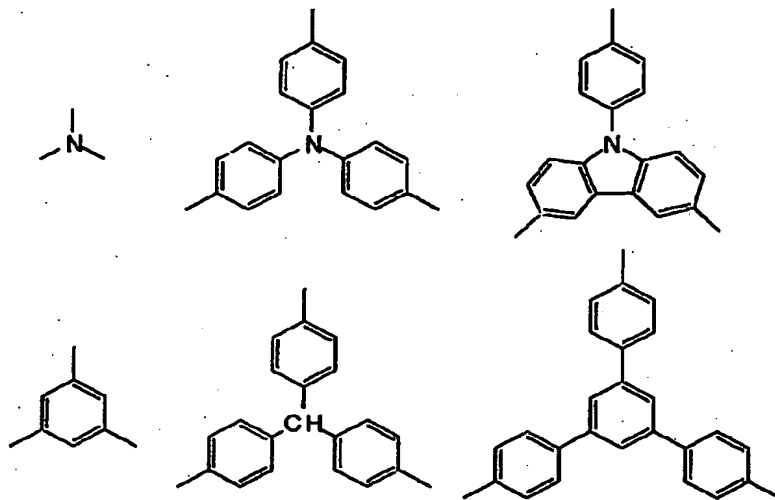
【化4】



(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環

基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Xは以下に示す3価の連結基を示し、

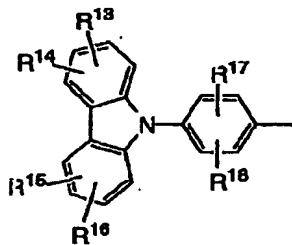
【化5】



$Ar^1$ は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下に示す一般式(I

I')のいずれかで表される。

【化6】



(II')

(式中、 $R^{13} \sim R^{18}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。))

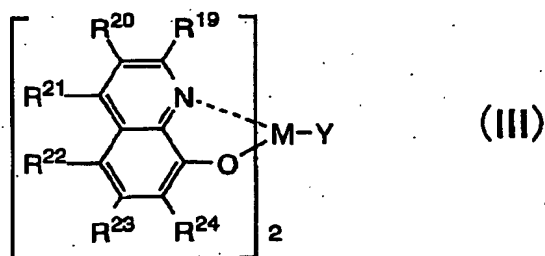
【請求項3】 周期律表7ないし11族の金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミ

ウム、イリジウム、白金、および金から選ばれることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の有機電界発光素子。

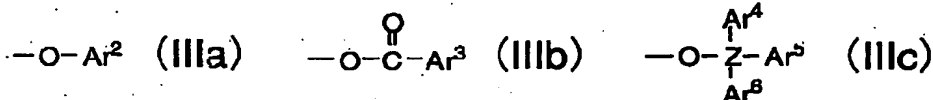
【請求項4】 前記発光層と陰極の間に正孔阻止層を有することを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記正孔阻止層が、下記一般式(III)で表わされる化合物を含有することを特徴とする請求項4記載の有機電界発光素子。

【化7】



(式中、 $R^{19} \sim R^{24}$ は、水素原子または任意の置換基を表す。Mはアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。Yは以下に示す一般式(III)



(式中、 $Ar^2 \sim Ar^6$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Zはシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

【請求項6】 一般式(III)において、 $R^{19} \sim R^{24}$ が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表すことを特徴とする、請求項5記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 発光層と陽極との間に正孔輸送層を有することを特徴とする、請求項1ないし6のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を有することを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、

a)、(IIIb)、(IIIc)のいずれかで表される。

【化8】

2) 駆動電圧が高い(~200V)、

3) フルカラー化が困難(特に青色)、

4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

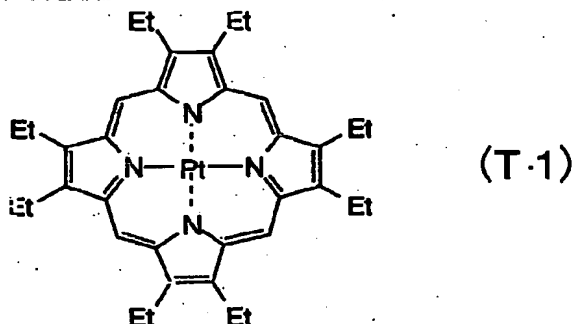
【0005】素子の発光効率を挙げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが(第51回応用物理学会連合講演会、28a-PB-7、1990年)、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【0006】最近、以下に示す白金錯体 (T-1) を用いることで、高効率の赤色発光が可能なが報告された (Nature, 395巻, 151頁, 1998年)。その後、以下に示すイリジウム錯体 (T-2) を発光層にドーブするこ

とで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている (Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)。

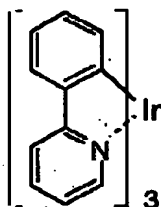
【0007】

【化9】



【0008】

【化10】



(T-2)

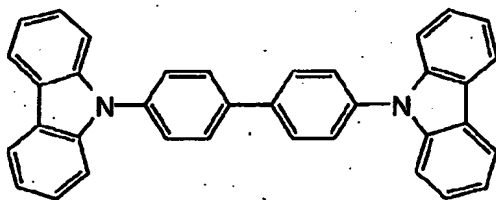
【0009】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。しかしながら、前述の文献に記載の燐光分子 (T-2) を用いた高効率の有機電界発光素子では、駆動安定性が実用には不十分であるのが現状である (Jpn. J. Appl. Phys., 38巻, L1502頁, 1999年)。

【0010】上記の駆動劣化の主要原因は、基板/陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極、の素子構造における、発光層の薄膜形状の劣化によると推定される。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱等による有機非晶質薄膜の結晶化 (または凝集) 等起因すると考えられている。この耐熱性の低さは材料のガラス転移温度 (以下Tgと略す) の低さに由来すると考えられる。前述の文献 (燐光分子として (T-2) を用いた素子に関するもの) では、発光層として以下に示すカルバゾール化合物 (H-1)、

【0011】

【化11】



(H-1)

【0012】を使用しているが、この化合物は対称性がよく分子量が小さいために、容易に結晶化・凝集して薄膜形状が劣化する。発光層の薄膜形状が安定でないことは、素子の駆動寿命が短くなり、耐熱性も低下するという悪影響をもたらす。上述の理由から、燐光分子を用いた有機電界発光素子においては、実用化に向けて素子の駆動安定性に大きな問題を抱えているのが実状である。

【0013】有機電界発光素子の駆動安定性及び耐熱性が改善されないことは、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子や照明等の応用を考える上で望ましくない特性である。本発明者は上記実状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有する有機電界発光素子を提供するこ

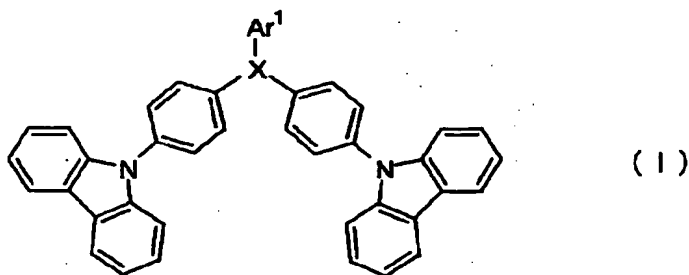
とを目的として鋭意検討した結果、発光層に特定の化合物を用いることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子であって、発光層が、下記一般式 (I) で表わされる化合物と、周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする、有機電界発光素子に存する。

【0015】

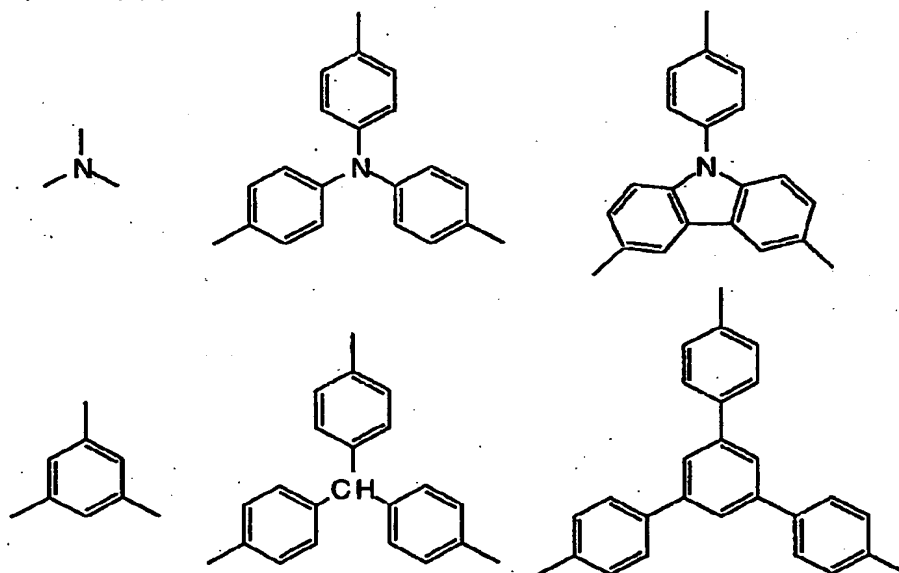
【化12】



【0016】(式中、カルbazリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していてもよく、Xは以下に示す3価の連結基のいずれかを示す。

【0017】

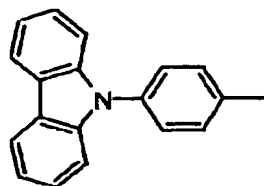
【化13】



【0018】Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下に示す一般式(II)のいずれかで表される。

【0019】

【化14】



(II)

【0020】(式中、カルbazリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していてもよい。)

【0021】

【発明の実施の形態】本発明は、発光層に、前記一般式(I)で表される化合物と、周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体とを含む、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子に関するが、好ましくは主成分として前記一般式(I)で表

される化合物を、また副成分として前記有機金属錯体を含有する発光層を有する。

【0022】ここで「主成分」とは該層を形成する材料のうち50重量%以上を占めるものを意味し、「副成分」とは該層を形成する材料のうち50重量%未満を占めるものを意味する。本発明の有機電界発光素子において、発光層に含まれる一般式(I)で表される化合物は、該層に含まれる7ないし11族から選ばれる金属を含有する燐光性有機金属錯体の、励起三重項準位より高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが基本的に必要である。また、安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(Tg)を有し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

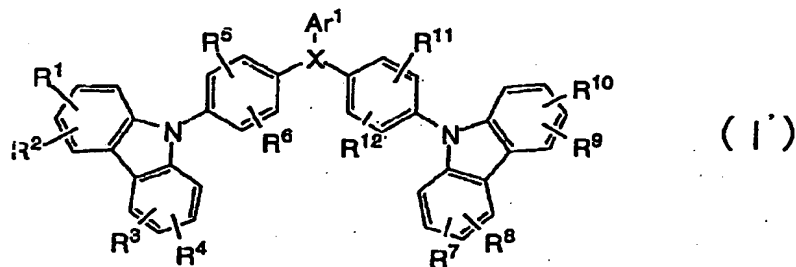
【0023】これらの条件を満たす発光層を形成する材料として、本発明では前記一般式(I)で表わされるN

フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を用いる。  
式(I)において、Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチオフェン環、フラン環、ピリジン環等の芳香族複素環基；または前記一般式(II)で表

わされる。前記一般式(I)で表される化合物は、好ましくは下記一般式(I')で表される

【0024】

【化15】

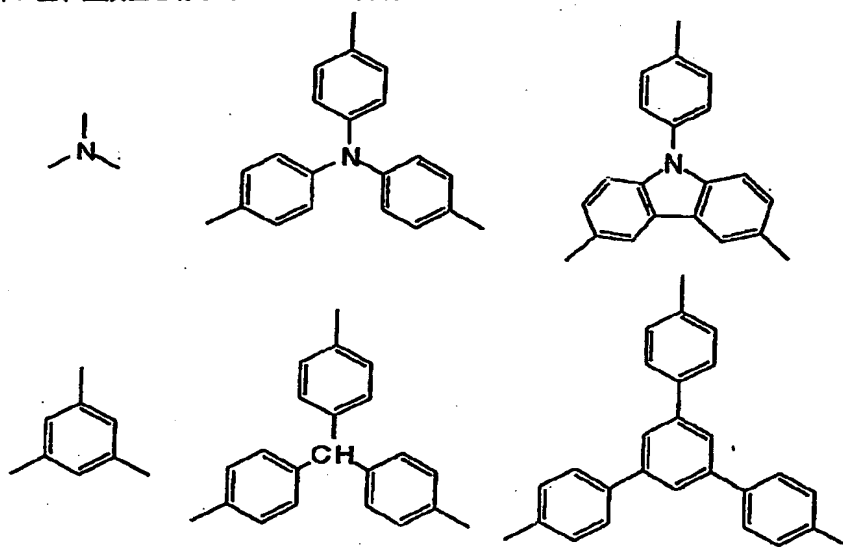


【0025】(式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Xは以下に示す3個の連結基を示し、

族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Xは以下に示す3個の連結基を示し、

【0026】

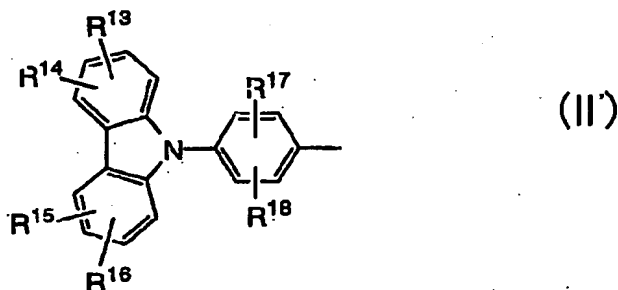
【化16】



【0027】Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下に示す一般式(II')のいずれかで表される。

【0028】

【化17】





【0029】(式中、 $R^{13} \sim R^{18}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。))

【0030】 $R^1 \sim R^{12}$ として、具体的には水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；カルボキシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水

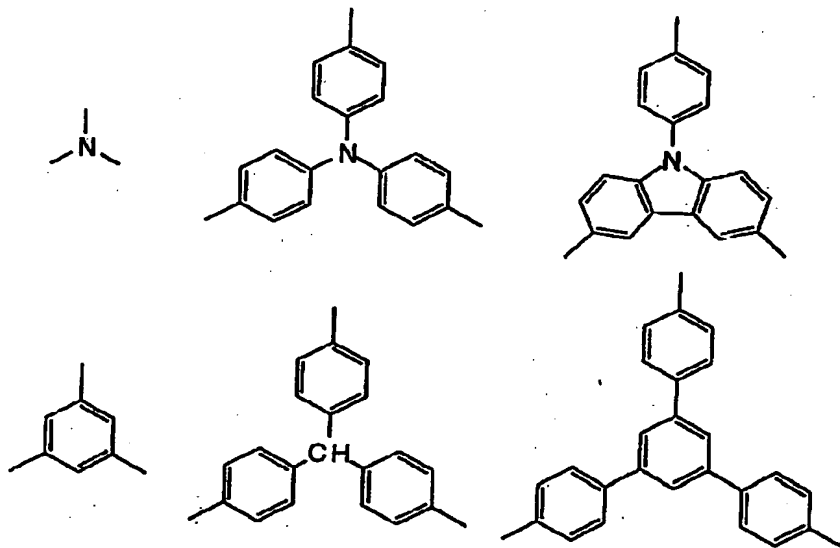
酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0031】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有し得る置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基などが挙げられる。

【0032】なお、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ はそれぞれ隣接する置換基同士で結合し、ベンゼン環、シクロヘキサン環等を形成してもよい。 $R^1$ ないし $R^{12}$ として特に好ましいのは、水素原子、アルキル基、またはシアノ基である。Xは以下に示す3価の連結基のいずれかを示す。

【0033】

【化18】



【0034】上記式(I')における、構造(II')に関し、 $R^{13} \sim R^{18}$ として、具体的には、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジ

フェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0035】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有し得る置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ

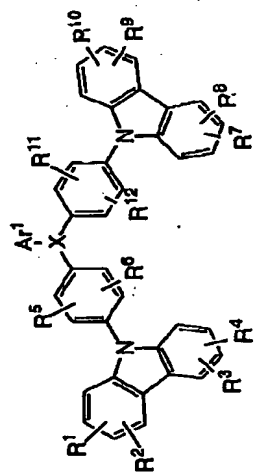
基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基などが挙げられる。

【0036】なおR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>

はそれぞれ隣接する置換基同士で結合し、ベンゼン環やシクロヘキサン環を形成してもよい。前記一般式(I)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0037】

【表1】



【表1】

| 番号  | R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> ~R <sup>8</sup>                     | R <sup>7</sup> ~R <sup>10</sup>  | R <sup>11</sup> ~R <sup>14</sup>                    | X | Ar <sup>1</sup> |
|-----|--|--|--|---|---|-----------------|
| (1) | —  | —  | —  | —   |   |                 |
| (2) | —  | —  | —  | —   |   |                 |
| (3) | —  | —  | —  | —   |   |                 |
| (4) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —  | R <sup>5</sup> : 3'-CH <sub>3</sub><br>R <sup>6</sup> : 6'-CH <sub>3</sub> | —   |   |                 |
| (5) | R <sup>1</sup> : 3-CN<br>R <sup>2</sup> : 6-CN                           | —  | R <sup>5</sup> : 3'-CN<br>R <sup>6</sup> : 6'-CN                           | —   |   |                 |
| (6) | —  | R <sup>5</sup> : CH <sub>3</sub><br>N原子から<br>みてメタ位 | —  | R <sup>11</sup> : CH <sub>3</sub><br>N原子から<br>みてメタ位 |   |                 |




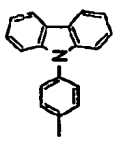

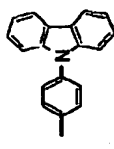

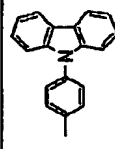

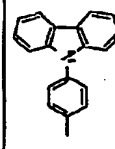

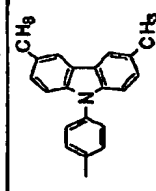
【0038】

【表2】

| 番号   | R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> ~R <sup>6</sup> | R <sup>7</sup> ~R <sup>10</sup>   | R <sup>11</sup> ~R <sup>12</sup> | X | A <sup>1</sup> |
|------|--|--------------------------------|---|----------------------------------|---|----------------|
| (8)  | —  | —                              | —   | —                                |   |                |
| (9)  | —  | —                              | —   | —                                |   |                |
| (10) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —                              | R <sup>8</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>9</sup> : 6-CH <sub>3</sub>  | —                                |   |                |
| (11) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —                              | R <sup>8</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>9</sup> : 5'-CH <sub>3</sub> | —                                |   |                |
| (12) | —  | —                              | —   | —                                |   |                |
| (13) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —                              | R <sup>8</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>9</sup> : 5'-CH <sub>3</sub> | —                                |   |                |

【0039】

【表3】

| 番号   | R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> ~R <sup>8</sup>                     | R <sup>7</sup> ~R <sup>10</sup>  | R <sup>11</sup> ~R <sup>12</sup>                    | X   | A <sup>1</sup>   |
|------|--|--|--|---|---|--|
| (14) | R <sup>1</sup> : 3-CN<br>R <sup>3</sup> : 6-CN                           | —  | R <sup>5</sup> : 3-CN<br>R <sup>7</sup> : 6-CN                           | —   |    |   |
| (15) | —  | —  | —  | —   |    |   |
| (16) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —  | R <sup>5</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>7</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —   |    |   |
| (17) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —  | R <sup>5</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>7</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —   |    |   |
| (18) | —  | R <sup>5</sup> : CH <sub>3</sub><br>N原子から<br>みて×タ位 | —  | R <sup>11</sup> : CH <sub>3</sub><br>N原子から<br>みて×タ位 |    |   |
| (19) | R <sup>1</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —  | R <sup>5</sup> : 3-CH <sub>3</sub><br>R <sup>7</sup> : 6-CH <sub>3</sub> | —   |  |  |

【0040】

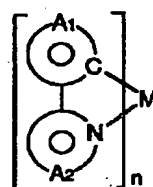
【表4】

| 番号   | $R^1 \sim R^4$                               | $R^5 \sim R^6$ | $R^{11} \sim R^{12}$ | X | $A_1$ |
|------|--|----------------|----------------------|---|-------|
| (20) | —  | —              | —                    |   |       |
| (21) | —  | —              | —                    |   |       |
| (22) | $R^1: 3\text{-CH}_3$<br>$R^2: 6\text{-CH}_3$ | —              | —                    |   |       |
| (23) | —  | —              | —                    |   |       |

【0041】なお、表中 $R^1 \sim R^{12}$ で特に示していないもの、および「—」と記載されたものは水素原子を表す。これらの化合物は発光層中に、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々混合して用いてもよい。また本発明の有機電界発光素子は、発光層における副成分として、周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む燐光性有機金属錯体含有する。該金属として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

【0042】

【化19】



(IV)

【0043】式中、Mは金属、nは該金属の価数を表す。環 $A_1$ は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素

環基または芳香族複素環基を表わし、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、またはイソキノリル基を表す。これらが有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0044】環A<sub>2</sub>は置換基を有していてもよい窒素を複素環を形成する原子として含有する芳香族複素環基を表わし、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、またはフェナントリジン基を表す。

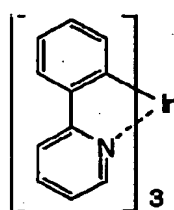
【0045】これらが有していてもよい置換基として

は、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

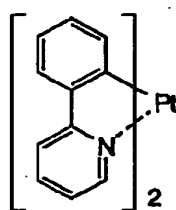
【0046】なお、環A<sub>1</sub>が有する置換基と環A<sub>2</sub>が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。環A<sub>1</sub>および環A<sub>2</sub>の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素環基またはシアノ基が挙げられる。式(IV)におけるMとして好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられる。前記一般式(IV)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【0047】

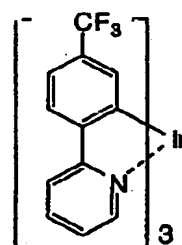
【化20】



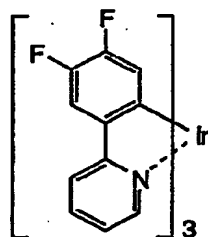
(T-2)



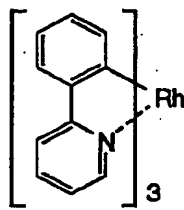
(T-3)



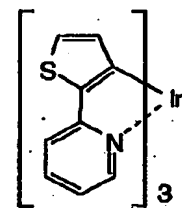
(T-4)



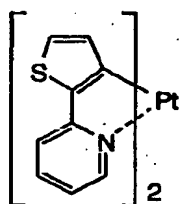
(T-5)



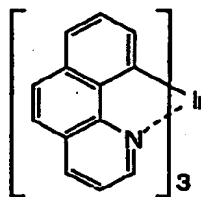
(T-6)



(T-7)



(T-8)



(T-9)

【0048】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0049】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケ

ル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm 好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽

極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0050】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率がよく、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、 $T_g$ として85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0051】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lum. n., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0052】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン(Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年)等の高分子材料が挙げられる。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0053】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合っている置かれた、陽極が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0054】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前記一般式(I)で表される化合物と、前述した周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体を含有し、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。なお発光層5は、本発明の性能を損わない範囲で、他のホスト材料(一般式(I)と同様の働きを行う)や蛍光色素など、他成分を含んでもよい。

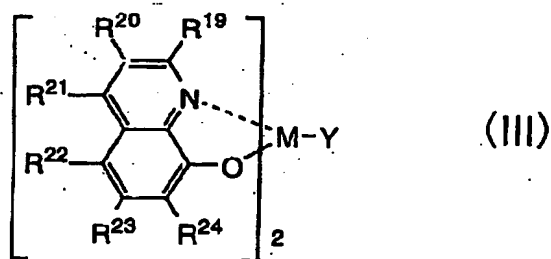
【0055】前記一般式(IV)で表わされる有機金属錯体が発光層中に含有される量は、0.1~30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。有機金属錯体が発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

【0056】発光層5の膜厚は、通常10~200nm、好ましくは20~100nmである。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される。正孔阻止層6は発光層5の上に、発光層5の陰極側の界面に接するように積層されるが、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止材料として、好ましくは、下記一般式(III)で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。

【0057】

【化21】



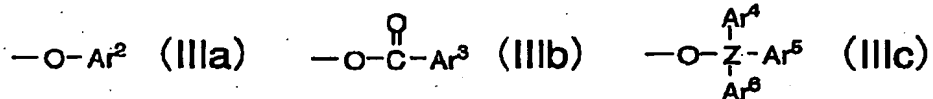


【0058】(式中、 $R^{19} \sim R^{24}$ は、水素原子または任意の置換基を表す。Mはアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。Yは以下に示す一般式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)のいずれかで表され

る。

【0059】

【化22】



【0060】(式中、 $Ar^2 \sim Ar^6$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Zはシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

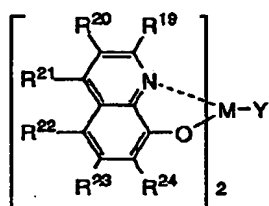
前記一般式(III)において、 $R^{19} \sim R^{24}$ は水素原子または任意の置換基を表すが、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアリール基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。

【0061】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素

環基が有する置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。 $R^{19}$ ないし $R^{24}$ としてより好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基が挙げられる。また $R^{22}$ としては、シアノ基が特に好ましい。上記式(III)中、 $Ar^2 \sim Ar^6$ として、具体的には、置換基を有していてもよいフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。前記一般式(III)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0062】

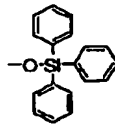
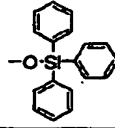
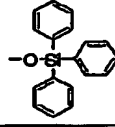
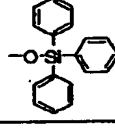
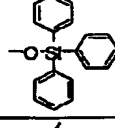
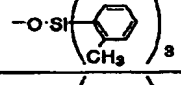
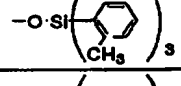
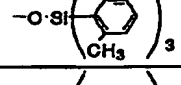
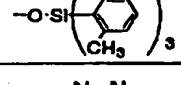
【表5】



| 番号     | M  | R <sup>19</sup> ~R <sup>21</sup>   | R <sup>22</sup> ~R <sup>24</sup> | Y |
|--------|----|--|----------------------------------|---|
| (HB1)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | —                                |   |
| (HB2)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | —                                |   |
| (HB3)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | —                                |   |
| (HB4)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB5)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB6)  | Ga | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB7)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | —                                |   |
| (HB8)  | Ga | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | —                                |   |
| (HB9)  | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | —                                |   |
| (HB10) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB11) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>22</sup> : -Cl            |   |

【0063】

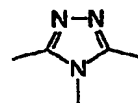
【表6】

| 番号     | M  | R <sup>19</sup> ~R <sup>21</sup>   | R <sup>22</sup> ~R <sup>24</sup> | Y  |
|--------|----|--|----------------------------------|--|
| (HB12) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | —                                |   |
| (HB13) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | —                                |   |
| (HB14) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB15) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB16) | Ga | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | R <sup>22</sup> : -CN            |   |
| (HB17) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | —                                |   |
| (HB18) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub>                                       | R <sup>22</sup> : -CN            |  |
| (HB19) | Al | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | —                                |  |
| (HB20) | Ga | R <sup>19</sup> : -CH <sub>3</sub><br>R <sup>21</sup> : -CH <sub>3</sub> | —                                |  |

【0064】なお、表中R<sup>19</sup>~R<sup>24</sup>で特に示していないもの、および「—」と記載されたものは水素原子を表す。これらの化合物は発光層中に、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々混合して用いてもよい。正孔阻止材料としては、前記一般式(III)の混合配位子錯体の他に、以下の構造式で示される1,2,4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物を用いることができる。

【0065】

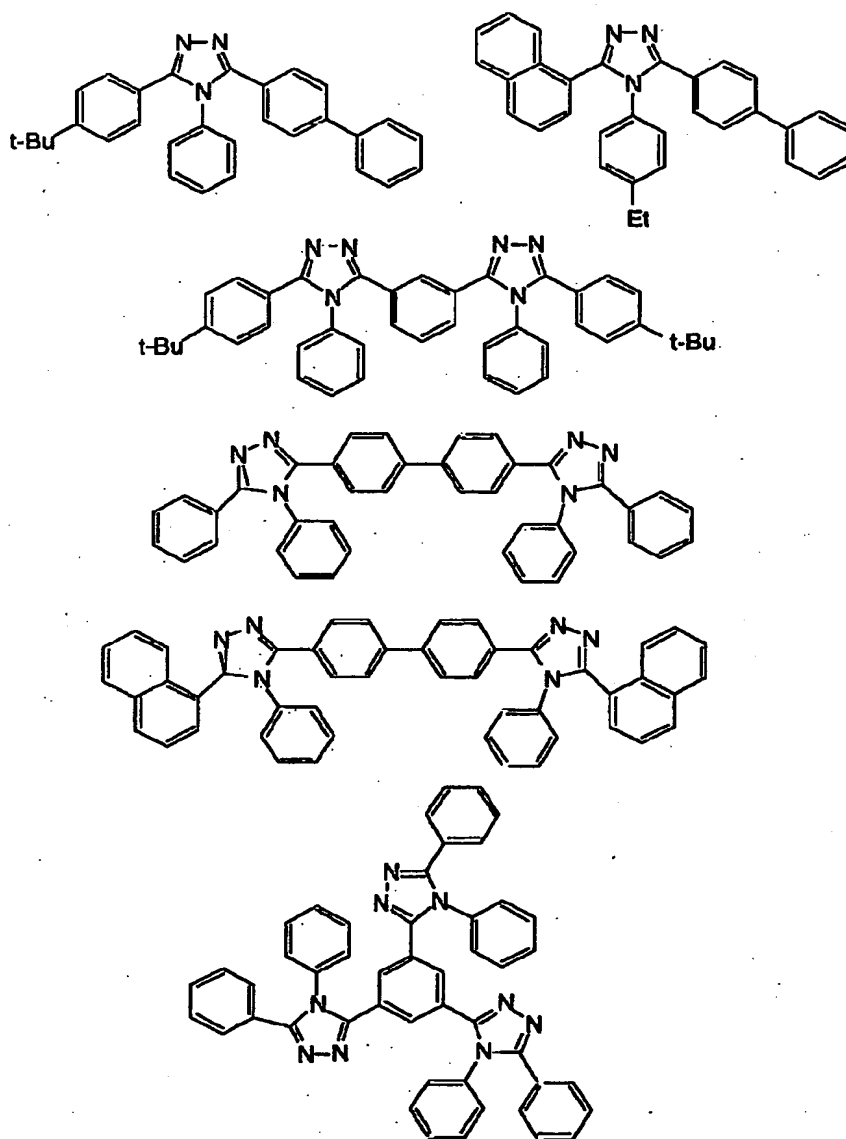
【化23】



【0066】前記構造式で表わされる1,2,4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0067】

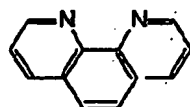
【化24】



【0068】正孔阻止材料として、さらに、以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

【0069】

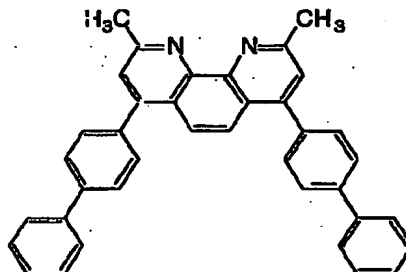
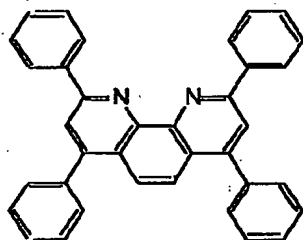
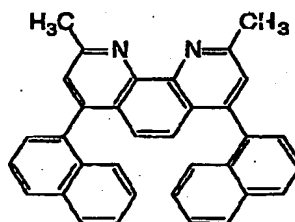
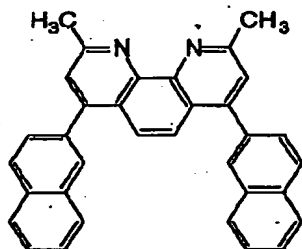
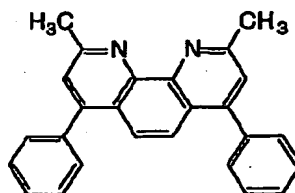
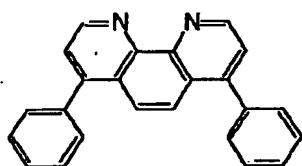
【化25】



【0070】前記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0071】

【化26】



【0072】正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100 nm、好ましくは0.5～50 nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜(0.1～5 nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニ

ッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0073】素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる(図2参照)。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率がよく、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0074】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-ヒンチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水

素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100 nmである。

【0075】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層6上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている(図3参照)。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0076】この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年)、ポリチオフェン(Optical Materials, 9巻、125頁、1998年)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(Synth. Met., 91巻、73頁、1997年)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年)が報告されている。

【0077】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは5~50nmである。

【0078】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0079】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機電界発光素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光性の金属錯体を含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用

において優れた性能を発揮できる。

#### 【0080】

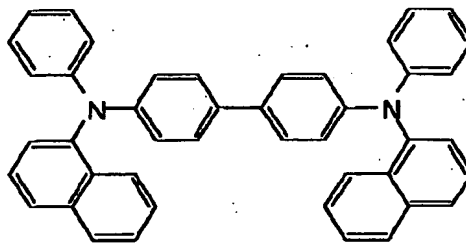
【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を150nm堆積したもの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗 $15\Omega$ )を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

#### 【0081】

#### 【化27】



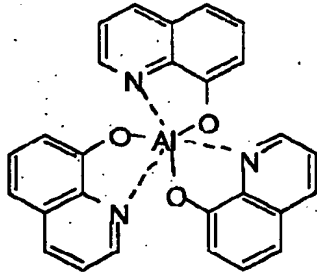
【0082】をるつぽの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぽの温度は、270~260℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度 $1.7 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。引き続き、発光層5主成分として例示化合物(15)を、燐光性有機金属錯体として、本文中に(T-2)で示したイリジウム錯体を別々のセラミックるつぽに設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。化合物(15)のるつぽ温度は330℃に、蒸着速度は0.2nm/秒に制御し、イリジウム錯体(T-2)は290~295℃の温度範囲に制御し、膜厚30nmでイリジウム錯体(T-2)が5重量%含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa)であった。

【0083】さらに、正孔阻止層6として例示化合物(HB12)をるつぽ温度を220℃として、蒸着速度0.2nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)であった。正孔阻止層6の上に、

電子輸送層7として以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$

【0084】

【化28】



【0085】を同様に蒸着した。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体の蒸着温度は290～300℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚は35nmとした。上記の正孔輸送層、発光層、正孔阻止層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0086】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シ

ャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。陰極8として、まず、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、1.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銀を、同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.3nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚40nmの銀層を形成して陰極8を完成させた。以上の3層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0087】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、発光効率は $100 \text{ cd/m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100 \text{ cd/m}^2$ での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は512nmであり、イリジウム錯体(T-2)からのものと同定された。

【0088】

【表7】

表-1

|      | 発光効率<br>[lm/W]<br>@100 cd/m <sup>2</sup> | 輝度/電流<br>[cd/A] | 電圧 [V]<br>@100 cd/m <sup>2</sup> |
|------|--|-----------------|----------------------------------|
| 実施例1 | 9.9                                      | 24.8            | 4.8                              |
| 比較例1 | 9.6                                      | 23.9            | 5.1                              |

【0089】この素子を封止した後、85℃の環境で500時間保存したところ、500時間保存後も非発光部は発光部全体の1%未満で実用に耐えるものであった。

比較例1

発光層の主成分として、カルバゾール誘導体(H-1)を用いた他は実施例1と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。実施例1と同様に85℃で保存したところ、500時間後に10%の部分が非発光部となった。

【0090】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の陰極によれば、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となり、さらには高温保存時の劣化の少ない素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、

複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

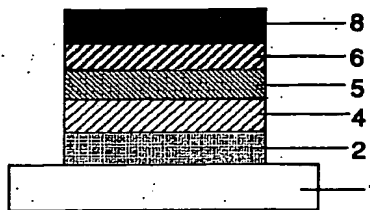
【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【符号の説明】

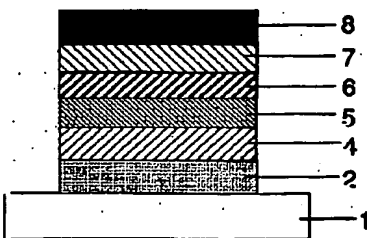
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層

8 陰極

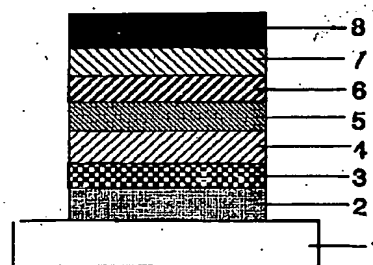
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 市野澤 晶子  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11  
AB14 CA01 CB01 DA01 DB03  
EA02 EB00